

06,12,13

Диэлектрические и структурные свойства сегнетоэлектрических пленок бетаинарсената

© Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Н.В. Зайцева, Е.И. Юрко, Ф.Б. Свиначев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 4 июня 2014 г.)

Сегнетоэлектрические пленки бетаинарсената и частично дейтерированного бетаинарсената выращены методом испарения на подложках LiNbO_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, NdGaO_3 с предварительно нанесенной на них системой встречно-штыревых электродов, а также на подложке Al/стекло. Приводятся результаты изучения блочной структуры пленок в поляризационном микроскопе, их кристаллической структуры рентгенодифракционными методами и диэлектрических свойств при ориентации измерительного поля в плоскости и перпендикулярно плоскости пленки. Переход пленок в сегнетоэлектрическое состояние при $T = T_c$ сопровождается аномалиями емкости структуры, увеличением диэлектрических потерь и появлением петель диэлектрического гистерезиса. Рост пленок из раствора бетаинарсената в тяжелой воде приводит к повышению T_c от $T_c = 119$ К в пленках без дейтерия до $T_c = 149$ К, соответствующей степени дейтерирования примерно 60–70%. Проводится сравнение диэлектрических и структурных свойств полученных пленок с монокристаллами бетаинарсената и ранее исследованными пленками бетаинфосфита и глицинфосфита.

1. Введение

Интенсивное исследование сегнетоэлектрических пленок обусловлено перспективами их использования для создания устройств записи и хранения информации, элементной базы электроники, сенсоров различных полей и т.п. Особый интерес в этой связи вызывает создание пленочных структур на основе экологических сегнетоэлектрических материалов, не содержащих ионов тяжелых металлов. К таким материалам, в частности, относятся аминокислотные сегнетоэлектрики, представляющие собой соединения аминокислот (глицин, бетаин, саркозин и др.) с различными неорганическими кислотами (H_3PO_3 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 , H_2SO_4 и др.) или солями. Наиболее известными примерами аминокислотных сегнетоэлектриков являются триглицинсульфат (TGS) [1] и трисаркозинкальцийхлорид (TSCC) [2]. Пленочные структуры на основе TGS были выращены на подложках кремния и исследованы в [3,4].

Большее число новых сегнетоэлектрических и родственных кристаллов было синтезировано в 80-х годах прошлого века на основе аминокислоты бетаин ($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$). К ним относятся соединения бетаина с фосфористой кислотой (H_3PO_3) — бетаинфосфит (BPI) и мышьяковой кислотой (H_3AsO_4) — бетаинарсенат (BA). Структурные, диэлектрические и акустические свойства этих кристаллов исследовались в ряде работ и основные результаты можно найти в [5–9]. Сегнетоэлектрические свойства были также обнаружены в кристаллах глицинфосфита (GPI), представляющих собой соединения аминокислоты глицин ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) с фосфористой кислотой [10].

Недавно методом испарения были синтезированы пленочные структуры на основе аминокислотных сегнето-

электриков BPI, GPI и их дейтерированных аналогов DBPI, DGPI [11–15]. Сегнетоэлектрические пленки этих соединений состоят из монокристаллических блоков, имеющих определенную ориентацию кристаллографических осей относительно плоскости подложки, т.е. являются текстурированными. Было показано, что пленки бетаинфосфита BPI кристаллизуются на подложке в виде больших монокристаллических блоков, в которых кристаллическая ось c и полярная ось b расположены в плоскости, а ось a^* — нормально к плоскости пленки [16,17]. Пленки глицинфосфита GPI состоят из монокристаллических блоков, в которых кристаллическая ось a и полярная ось b расположены в плоскости, а ось c^* — нормально к плоскости пленки [14,15].

Исследования слабосигнального диэлектрического отклика в таких планарных структурах, проведенные с использованием встречно-штыревой системы (ВШС) электродов, расположенных на поверхности подложки, выявили сильные максимумы емкости C при переходе пленки в сегнетоэлектрическое состояние при $T = T_c$. Изучение процесса переключения поляризации в полученных структурах показало, что форма петель на различных частотах зависит от соотношения между латеральными размерами кристаллических блоков и расстояния между электродами встречно-штыревой структуры d . Если размеры монокристаллических блоков значительно превышают это расстояние, что имеет место в структурах на основе пленок BPI и DBPI, наблюдаются динамические петли гистерезиса, раскрывающиеся с повышением частоты [17–19]. В структурах на основе GPI и DGPI, в которых размеры блоков сравнимы с межэлектродным расстоянием, петли раскрыты на самых низких частотах [14,15], как и в случае обычного плоскопараллельного конденсатора. В пленочных структурах

DBPI/NdGaO₃ наблюдаются большие величины емкости ($C \sim 700$ pF) в области фазового перехода. В таких структурах выше и ниже температуры фазового перехода получены высокие значения производных емкости от температуры и смещающего поля (dC/dT и dC/dU_{bias}), свидетельствующие о сильной диэлектрической нелинейности в пленках [19]. В структурах DGPI/Al₂O₃ наблюдалась наведенная униполярность, вызванная предварительным приложением к пленке внешнего смещающего электрического поля. Величина и знак наведенного внутреннего электрического поля могут варьироваться в широких пределах при изменении величины, знака и длительности приложения смещающего поля [15].

Интересным материалом для получения пленочных структур представляется также сегнетоэлектрик-сегнетоэластик бетаинарсенат (БА), (CH₃)₃NCH₂COO · H₃AsO₄, обладающий рекордно высокими значениями диэлектрической проницаемости в области сегнетоэлектрического фазового перехода $\epsilon_{zz} \sim 10^6$ [20]. В бетаинарсенате при $T_{c1} = 411$ К происходит сегнетоэластический фазовый переход из орторомбической прафазы $Pcmt$ в моноклинную $P2_1/n$ [21], а при $T_{c2} = 119$ К — сегнетоэлектрический фазовый переход ($P2_1/n \rightarrow Pn$) [22]. Спонтанная поляризация появляется в плоскости симметрии $ac \perp b$ под углом $\sim 10^\circ$ к кристаллографической оси Z [23].

Как и в кристаллах ВРІ и GPI [24,25], дейтерирование БА повышает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. Однако при концентрации дейтерия более 77% в DBA происходит расщепление линии сегнетоэлектрических фазовых переходов и появление антисегнетоэлектрической фазы [6]. Необычная фазовая диаграмма кристаллов БА–DBA в зависимости от степени дейтерирования и последовательность антисегнетоэлектрического и сегнетоэлектрического фазовых переходов при больших концентрациях дейтерия были описаны в рамках феноменологической модели, учитывающей связанные полярный и неполярный параметры порядка [26,27].

Целью настоящей работы явилось выращивание пленок бетаинарсената методом испарения из раствора кристаллов БА в обычной (H₂O) и дейтерированной (D₂O) воде на различных подложках и исследование их структурных и диэлектрических свойств.

2. Приготовление пленок и методика измерений

Пленки БА выращивались методом испарения при комнатной температуре на подложках галлата неодиима NdGaO₃(001), лейкосапфира α -Al₂O₃(110), ниобата лития LiNbO₃ (Y-срез) и Al/стекло. Предварительно на подложки NdGaO₃(001) и α -Al₂O₃(110) методом фотолитографии наносилась встречно-штыревая система (ВШС) электродов из золота. Длина, ширина и толщина

одного электрода составляли $4 \cdot 10^3 \times 50 \times 0.3 \mu\text{m}$, расстояние между электродами $50 \mu\text{m}$, число пар электродов в структуре $N = 35$. При использовании ВШС измерительное электрическое поле ориентировано в плоскости пленки. Для изучения диэлектрических свойств пленок в направлении, перпендикулярном поверхности, они покрывались тонким диэлектрическим слоем, на который наносилось проводящее покрытие из металлической фольги. В случае подложки Al/стекло нижним электродом служил слой алюминия. Для подложек с ВШС нижним электродом служили электроды ВШС.

Пленки выращивались из раствора монокристаллов ВА в обычной или тяжелой воде. Блочная структура пленок изучалась с помощью поляризационного микроскопа на отражение. Поскольку симметрия кристаллов ВА и DBA при комнатной температуре относится к моноклинной сингонии, они обладают сильной оптической анизотропией, что позволяет получать изображения монокристаллических блоков с хорошим оптическим контрастом. При вращении пленки относительно скрещенных поляризаторов погасание в блоках происходит через каждые 90° . Толщина пленок составляла $(0.5-5) \mu\text{m}$. Некоторые параметры полученных структур приведены в таблице. Структура №2 исследовалась сначала с помощью ВШС (измерительное поле в плоскости пленки (in-plane)), а затем с помощью ВШС и дополнительного верхнего электрода (измерительное поле перпендикулярно плоскости пленки (out-of-plane)).

Кристаллическая структура пленок ВА изучалась с помощью дифракции рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ методом ($\theta-2\theta$) с использованием установки Дрон3.

Температурные зависимости емкости структур C и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ измерялись с помощью измерителя LCR MIT9216A на частотах 0.12, 1, 10, 100 kHz с использованием ВШС электродов в интервале температур (100–300) К. Петли диэлектрического гистерезиса измерялись методом Сойера–Тауэра с помощью цифрового осциллографа GDS-71062A в частотном диапазоне (0.06–3) kHz. На электроды встречно-штыревой системы подавалось переменное напряжение U_E амплитудой до 200 V, что соответствует приложению электрического поля между электродами $E = 4 \cdot 10^6$ V/m. Измеряемое напряжение U_P , отражающее поведение поляризации при изменении U_E , снималось с опорного конденсатора $C_0 = 0.1 \mu\text{F}$. Из полученных петель определялось напряжение U_c , пропорциональное коэрцитивному полю, напряжение U_p^s , пропорциональное спонтанной поляризации P_s , и напряжение U_p^r , пропорциональное остаточной поляризации P_r .

3. Экспериментальные результаты

Пленки ВА, в отличие от пленок ВРІ и DBPI, кристаллизуются в виде небольших блоков с латеральными размерами (50–100) μm . На рис. 1 представлены

Тип подложки, раствор, используемый для приготовления пленок, направление измерительного поля, температура фазового перехода, тип блочной структуры исследованных пленок

Номер образца	Подложка	Раствор	Направление измерительного поля	T_c , К	Блочная структура
1	NdGaO ₃	ВА(H ₂ O)	В плоскости	119.1	Текстура (010)
2	NdGaO ₃	ВА(D ₂ O)	В плоскости / перпендикулярно плоскости	149.3	Поликристалл
3	NdGaO ₃	ВА(D ₂ O)	В плоскости	129.5	То же
4	α -Al ₂ O ₃	ВА(D ₂ O)	То же	142.7	Текстура (010)
5	NdGaO ₃	ВА(D ₂ O)	» »	127.8	То же
6	LiNbO ₃	ВА(D ₂ O)	» »	119.6	—
7	Al/стекло	ВА(D ₂ O)	Перпендикулярно плоскости	128.0	Поликристалл

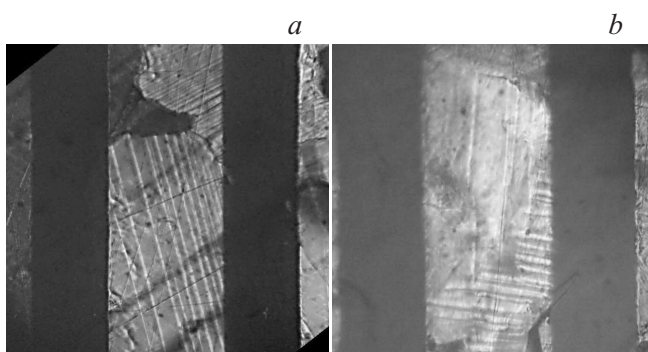


Рис. 1. Изображения монокристаллических блоков в пленках ВА(H₂O)/NdGaO₃ № 1 (а) и ВА(D₂O)/Al₂O₃ № 4 (b), полученные с помощью поляризационного микроскопа в режиме отражения при скрещенных поляризаторах. Светлые и темные широкие полосы — изображение электродов ВШС шириной 50 μ m и межэлектродных областей. Мелкая периодическая структура внутри блоков возникает от стенок сегнетоэластических доменов.

изображения пленок № 1 и 4, полученных из раствора кристаллов ВА в обычной (H₂O) и тяжелой (D₂O) воде соответственно. Фотографии получены в режиме отражения при скрещенных поляризаторах. Широкие светлые и темные полосы — изображение электродов ВШС шириной 50 μ m и межэлектродных областей. Внутри блоков (рис. 1) видна мелкая периодическая структура полос, ориентированных в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Подобные изображения наблюдались и в других пленках ВА.

На рис. 2, а представлена дифрактограмма θ – 2θ пленки ВА (№ 1), полученная с использованием рентгеновского излучения CuK α . Присутствие сильных узких линий на дифрактограммах, соответствующих отражению от плоскостей типа (020), (040) решетки ВА, и значительно более слабых линий, соответствующих отражению от других плоскостей, свидетельствует о наличии выраженной кристаллической текстуры пленок ВА, в которой моноклинная ось второго порядка b ориентирована перпендикулярно поверхности. Дифрактограмма пленки (№ 3), полученной из раствора кристаллов ВА

в тяжелой воде представлена на рис. 2, б. На дифрактограмме отчетливо видны пики, соответствующие отражению от плоскостей типа (020), (101), (210), (221), (12-2) и (310), что свидетельствует о поликристаллической структуре пленки. Таким образом, пленки ВА могут обладать выраженной текстурой или показывать поликристаллическую структуру блоков (см. таблицу).

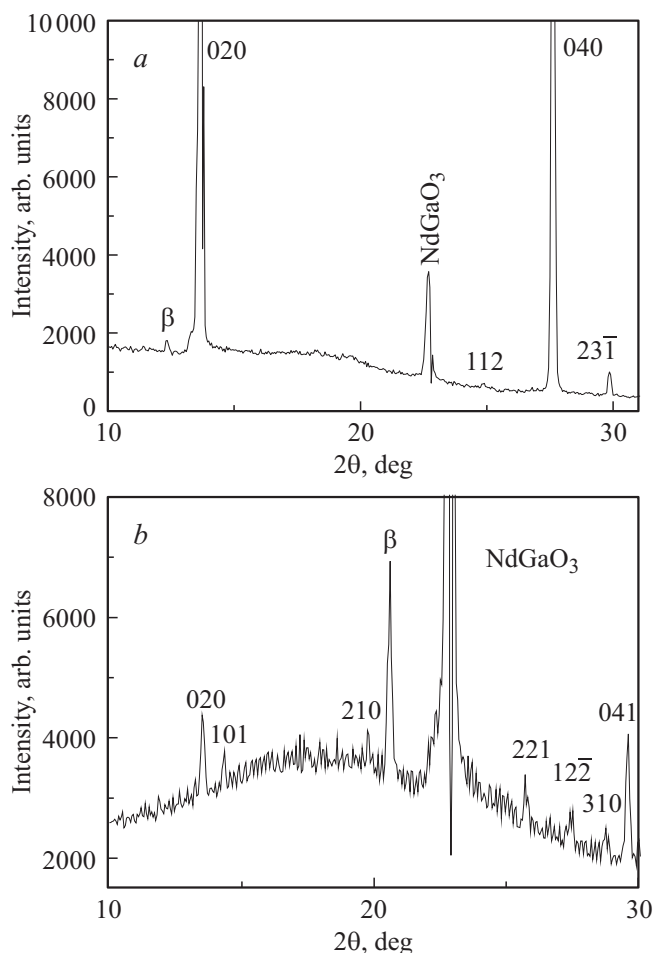


Рис. 2. Дифрактограмма, полученная методом θ – 2θ , в структуре ВА(H₂O)/NdGaO₃ (№ 1) и ВА(D₂O)/NdGaO₃ (№ 3). Идентификация пиков, возникающих от подложки и пленки, приведена на рисунке.

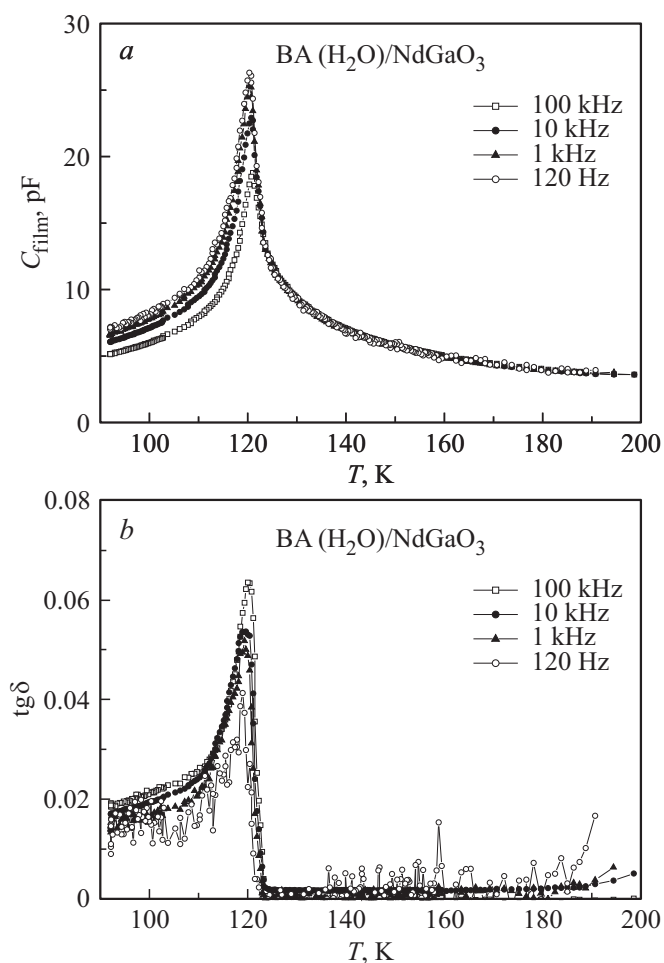


Рис. 3. Температурные зависимости емкости пленки ВА $C_{\text{film}} = (C - C_{\text{substr}})$ и $\text{tg } \delta$ на различных частотах в структуре ВА(H_2O)/NdGaO₃ № 1 (C — емкость структуры, C_{substr} — вклад подложки в емкость структуры).

На рис. 3 представлены температурные зависимости емкости, вносимой пленкой, $C_{\text{film}} = C - C_{\text{substr}}$ (C — емкость структуры, C_{substr} — емкость структуры без пленки) и $\text{tg } \delta$ для пленки № 1 (ВА(H_2O)) на различных частотах. При температуре, соответствующей сегнетоэлектрическому фазовому переходу в кристаллах ВА ($T_c \cong 119 \text{ K}$), наблюдаются максимумы емкости и резкое возрастание диэлектрических потерь. В сегнетоэлектрической фазе появляется частотная дисперсия C и $\text{tg } \delta$.

На рис. 4 показаны температурные зависимости емкости пленок, приготовленных на различных подложках из раствора монокристаллов ВА в тяжелой воде D_2O . Пленки показывают значительные различия, как в величине диэлектрической аномалии, так и в температурах фазовых переходов. Величины максимумов емкости не связаны однозначно с толщиной пленки. Пленки № 2, 3 и 6 имеют близкие значения емкости в максимуме, однако значительно отличаются по толщине, которая составляет примерно 5, 1 и $0.5 \mu\text{m}$ соответственно. Максимальная температура диэлектрической аномалии $T_c = 149 \text{ K}$ наблюдалась в самой толстой пленке (№ 2),

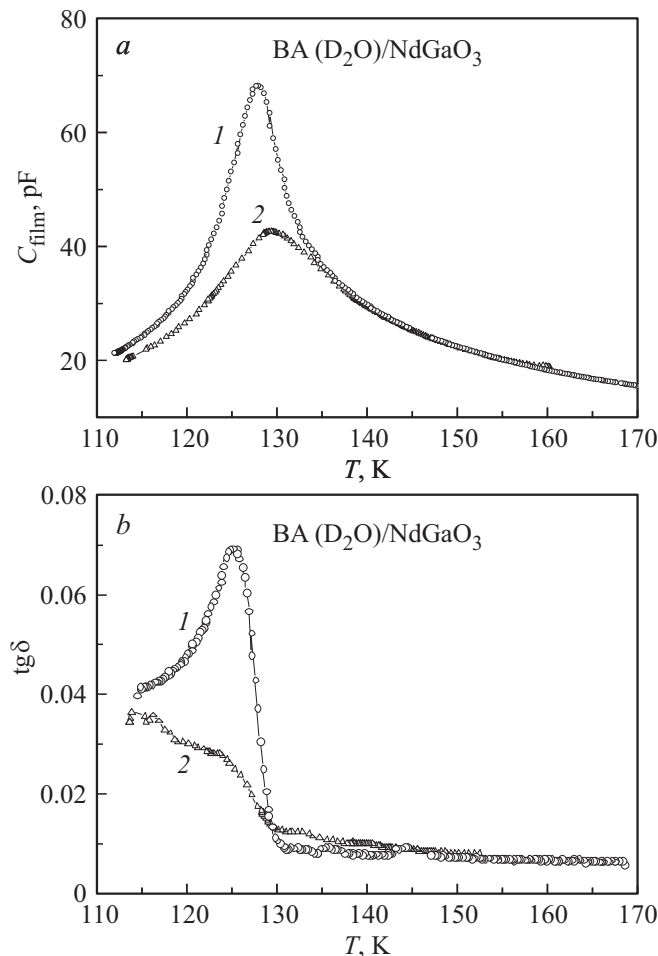


Рис. 5. Температурные зависимости емкости (a) и $\text{tg } \delta$ (b) на частоте 100 kHz в структуре № 5 ВА(D_2O)/NdGaO₃ в отсутствии (1) и при приложении (2) смещающего поля $U_{\text{bias}} = 18 \text{ V}$.

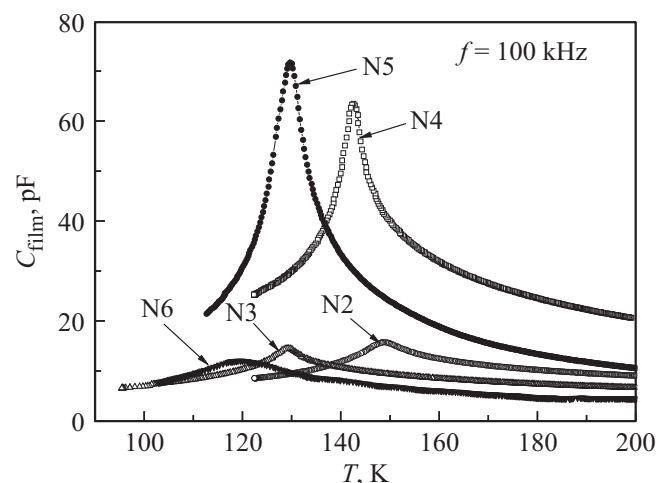


Рис. 4. Температурные зависимости емкости C_{film} на частоте $f = 100 \text{ kHz}$ в структурах, выращенных из раствора ВА(D_2O) на различных подложках: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — № 4, NdGaO₃ — № 2, 3, 5, LiNbO₃ — № 6.

а в самой тонкой пленке (№ 6) она составляла примерно $T_c = 119.6$ К.

На рис. 5 представлены температурные зависимости емкости пленки C_{film} и $tg \delta$ структуры $BA(D_2O)/NdGaO_3$ (№ 5) на частоте 100 kHz в отсутствие и при приложении к электродам ВШС смещающего электрического напряжения 18 В. Внешнее смещающее поле приводит

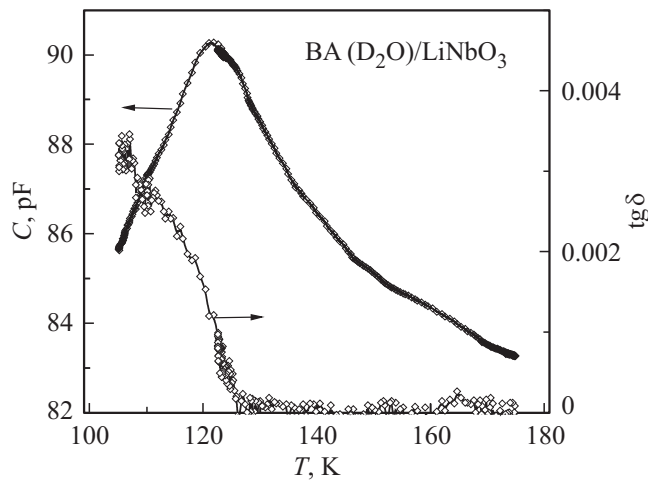


Рис. 6. Температурные зависимости емкости и $tg \delta$ в структуре № 6 $BA(D_2O)/LiNbO_3$.

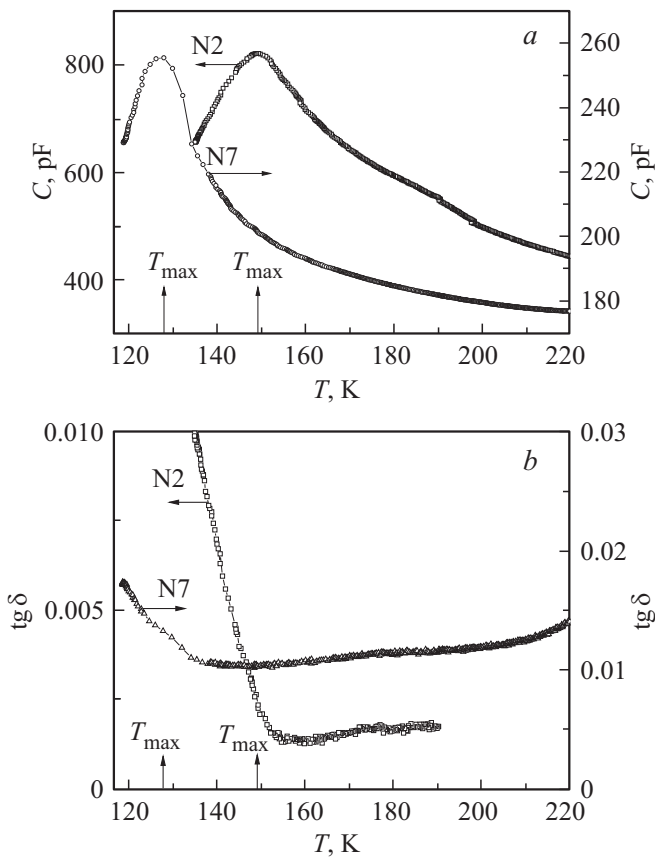


Рис. 7. Температурные зависимости емкости (a) и $tg \delta$ (b) в структуре № 2 $BA(D_2O)/NdGaO_3$ и № 7 $BA(D_2O)/Al$, измеренные в направлении нормали к пленке.

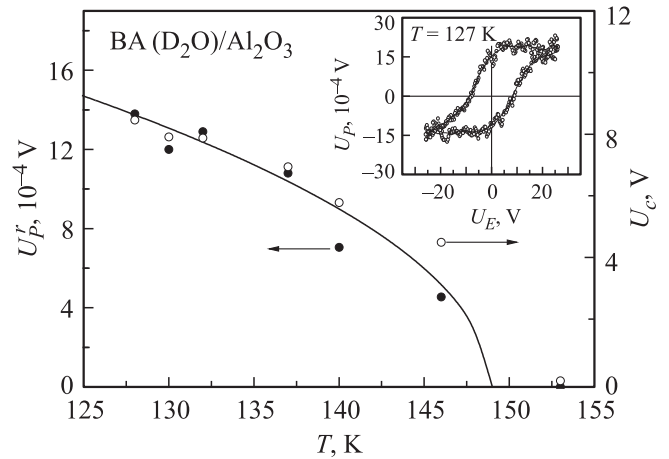


Рис. 8. Температурные зависимости остаточной поляризации (U_p^r) и коэрцитивного поля (U_c) в структуре $BA(D_2O)/Al_2O_3$ (№ 4), полученные из петель диэлектрического гистерезиса в сегнетоэлектрической фазе (линия проведена для удобства восприятия). На вставке показана петля диэлектрического гистерезиса на частоте 60 Hz при $T = 127$ К.

к уменьшению максимума емкости и смещению его в сторону более высоких температур, что характерно для непрерывных собственных сегнетоэлектрических фазовых переходов. Смещающее поле значительно уменьшает диэлектрические потери, связанные с движением доменных стенок, при $T < T_c$.

Температурные зависимости емкости и диэлектрических потерь в самой тонкой пленке в структуре № 6 $BA(D_2O)/LiNbO_3$, измеренные с помощью планарной ВШС электродов, представлены на рис. 6. Температурная зависимость $tg \delta(T)$ в этой структуре отличается от наблюдаемых в пленках $BA(H_2O)$ и $BA(D_2O)$, толщиной 2–3 μm (рис. 3, 5), в отсутствие смещающего поля. Из сравнения рис. 5, b и рис. 6 следует, что температурное поведение $tg \delta$ в структуре № 6 $BA(D_2O)/LiNbO_3$ подобно наблюдаемому в структуре № 5 $BA(D_2O)/NdGaO_3$ в присутствии внешнего постоянного смещающего поля.

На рис. 7 показано температурное поведение емкости и диэлектрических потерь при направлении измерительного поля перпендикулярно плоскости пленки в структурах № 2 $BA(D_2O)/NdGaO_3$ и № 7 $BA(D_2O)/Al$. В области фазового перехода наблюдаются аномалии емкости и нарастание потерь при переходе пленки в сегнетоэлектрическое состояние.

На рис. 8 показаны температурные зависимости остаточной поляризации (U_p^r) и коэрцитивного поля (U_c) в структуре № 4 $BA(D_2O)/Al_2O_3$, полученные из петель диэлектрического гистерезиса в сегнетоэлектрической фазе. На вставке приведена петля диэлектрического гистерезиса на частоте 60 Hz при $T = 127$ К. Петли диэлектрического гистерезиса появляются при температурах немного выше температуры максимума емкости. При понижении температуры происходит увеличение остаточной поляризации U_p^r и коэрцитивного поля U_c .

4. Обсуждение результатов

Наблюдение пленок ВА в поляризационном микроскопе на отражение показало, что они, как и пленки GPI и DGPI, состоят из небольших монокристаллических блоков с размерами, сравнимыми с расстоянием между электродами ВШС. Внутри блоков присутствует мелкая периодическая структура, связанная с сегнетоэластическими доменами. Полосы этой структуры могут быть ориентированны в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис.1, *a*, *b*). Такая структура возникает при визуализации сегнетоэластических доменных стенок в поляризационном микроскопе в монокристаллах ВА и DBA Y-среза [28]. В монокристаллах при высоких температурах доменные стенки сегнетоэластических доменов могут ориентироваться вдоль кристаллографических направлений $a(X)$ или $c^*(Z)$, а при комнатной температуре они направлены в основном вдоль оси $c^*(Z)$ [28]. Присутствие сегнетоэластических доменов свидетельствует о наличии в пленках блоков с моноклинной осью $b(Y)$ вблизи нормали к поверхности. В различных областях пленок ВА при комнатной температуре преимущественно наблюдаются системы полос, ориентированные под углом $\sim (5-20)^\circ$ к направлению, параллельному электродам ВШС. Это обстоятельство указывает на то, что в большинстве блоков ось $c^*(Z)$ направлена под небольшим углом к электродам ВШС, т.е. почти перпендикулярно измерительному электрическому полю.

Рентгенодифракционные исследования демонстрируют наличие выраженной кристаллической текстуры в пленке № 1 ВА(H_2O) (рис. 2, *a*), в которой моноклинная ось второго порядка $b(Y)$ ориентирована перпендикулярно поверхности, что согласуется с результатами оптических наблюдений. Монокристаллические блоки различаются главным образом ориентацией осей $a(X)$ и $c^*(Z)$ в плоскости пленки. В пленках, выращенных из раствора ВА(D_2O), может образовываться как текстура, дифрактограмма которой аналогична показанной на рис. 2, *a*, так и поликристаллическая блочная структура, в которой присутствуют блоки с направлением оси Z под углом к плоскости пленки (рис. 2, *b*).

Диэлектрические исследования показывают, что фазовый переход в пленках ВА сопровождается аномалией емкости и диэлектрических потерь. Пленка ВА(H_2O), полученная методом испарения из раствора монокристаллов ВА в обычной воде, имеет диэлектрическую аномалию при температуре, близкой к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном кристалле ВА ($T_c = 119$ К). Температуры максимумов емкости при фазовом переходе в пленках ВА(D_2O), приготовленных из раствора кристаллов ВА в тяжелой воде (рис. 4), оказываются выше, чем в пленках ВА(H_2O) без дейтерия, однако не превышают $T_{max} = 149$ К (структура № 2). Как следует из фазовой диаграммы системы ВА–DBA [6], такие значения температур максимумов диэлектрических аномалий соответствуют собственным сегнетоэлектрическим фазовым переходам, причем концентрация дейтерия не превышает 60–70%. Как известно, при концентрации дейтерия менее 77% в кристаллах

DBA реализуется собственный сегнетоэлектрический фазовый переход [6]. Сегнетоэлектрическую природу фазового перехода в пленках ВА(D_2O) подтверждает также влияние смещающего электрического поля, приводящее к значительному уменьшению максимума емкости, смещению его в сторону более высоких температур и к подавлению диэлектрических потерь (рис. 5).

Концентрация дейтерия в пленках ВА после кристаллизации из раствора ВА(D_2O) оказалась примерно такой же, что и в ранее исследованных пленках DBPI. Изучение процесса диффузионного замещения ионов дейтерия ионами водорода показало, что концентрация дейтерия в пленках DBPI непосредственно после кристаллизации из раствора DBPI(D_2O) составляет примерно 70% [29]. Еще большие потери дейтерия происходят при кристаллизации пленок DGPI(D_2O), в которых концентрация дейтерия не превышала 50% [15]. Увеличение локальной концентрации дейтерия пленок DGPI до 70% удалось получить путем кристаллизации в атмосфере азота [30].

Величина максимума емкости при фазовом переходе в текстурированных пленках ВА и DBA оказывается примерно на порядок меньше, чем в пленках BPI и DBPI [11–13, 16–19], несмотря на то, что в объемных кристаллах ВА относительная диэлектрическая проницаемость в области фазового перехода вдоль оси Z (ϵ_{zz}) может достигать значений $\sim 10^6$ [20, 23], что более чем на порядок превышает значение диэлектрической проницаемости в одноосных сегнетоэлектрических кристаллах DBPI и BPI вдоль полярной оси $b(Y)$ [24, 31]. Небольшая величина диэлектрической аномалии ($C_{film} \sim (20-60)$ pF) в текстурированных пленках (№ 1, 4, 5) (рис. 3, 4), может быть обусловлена присутствием в них блоков с различной ориентацией осей a и c . Если же разориентация осей a и c в блоках небольшая, то низкие значения емкости могут быть связаны с тем, что направление электрического поля, перпендикулярное электродам ВШС, составляет угол, близкий к 90° с кристаллографической осью Z , вдоль которой примерно направлена поляризация. В обоих случаях диэлектрическая аномалия будет значительно ослаблена, так как большие значения диэлектрической проницаемости в монокристаллах ВА наблюдаются только вдоль кристаллографической оси Z [20, 23]. Как показало изучение ориентаций границ сегнетоэластических доменов в блоках, небольшая величина диэлектрической аномалии может быть связана в основном со вторым механизмом.

Величина диэлектрической аномалии зависит от блочной структуры пленок ВА. Наиболее слабые диэлектрические аномалии при измерениях с ВШС наблюдаются в поликристаллических пленках № 2, 3 (рис. 4), имеющих в блоках ненулевые проекции поляризации на нормаль к поверхности пленки (рис. 2, *b*). Пленка № 5, показывающая сильный максимум емкости в области фазового перехода, имеет ярко выраженную текстуру с осью второго порядка b , ориентированной перпендикулярно поверхности пленки. Пленка № 3, имеющая

приблизительно такую же толщину и температуру перехода, но обладающая более слабой диэлектрической аномалией в области перехода, имеет дифрактограмму, характерную для поликристалла (рис. 2, *b*). В случае поликристаллической пленки дополнительное ослабление диэлектрической аномалии может быть обусловлено разориентацией не двух, а трех кристаллографических осей (*a*, *b*, *c*) в блоках.

При направлении измерительного электрического поля перпендикулярно плоскости в пленках с поликристаллической структурой (№ 2 и 7) сегнетоэлектрический переход сопровождается сильной размытой аномалией емкости и нарастанием потерь в сегнетофазе (рис. 7). Сильное увеличение емкости структуры при фазовом переходе указывает на присутствие блоков с компонентой поляризации в направлении нормали к поверхности пленки. Таким образом, диэлектрические измерения подтверждают результаты рентгенодифракционных исследований о присутствии в пленке блоков с направлением полярной оси под углом к плоскости пленки.

Аналогично пленкам ВРІ и DBPI диэлектрическая аномалия в пленках ВА зависит от типа подложки. В случае тонкой пленки ВА ($d < 0.5 \mu\text{m}$), выращенной на подложке из одноосного сегнетоэлектрика LiNbO_3 (№ 6), температурная зависимость диэлектрических потерь в отсутствие смещающего поля не показывает резкого возрастания и максимума при фазовом переходе, как в пленках, выращенных на NdGaO_3 и Al_2O_3 (рис. 3, 5), а характеризуется плавным нарастанием при понижении температуры в сегнетоэлектрической фазе (рис. 6). Подобное поведение $\text{tg } \delta$ наблюдается в случае центросимметричных подложек NdGaO_3 и Al_2O_3 при приложении внешнего смещающего поля (рис. 5). Это указывает на присутствие в пленке № 6 внутреннего электрического поля, вызванного спонтанной поляризацией подложки LiNbO_3 . Отметим, что присутствие внутреннего поля в пленках ВРІ, выращенных на нецентросимметричных подложках LiNbO_3 и $\alpha\text{-SiO}_2$, проявлялось и на температурных зависимостях емкости структуры [12,13,16].

В пленках № 4 и 5, обладающих наиболее сильными диэлектрическими аномалиями при фазовом переходе (рис. 4), а так же сильным влиянием на аномалию внешнего смещающего поля (рис. 5), наблюдались петли диэлектрического гистерезиса (рис. 8). Так же, как и в пленках GPI и DGPI, петли раскрываются на низкой частоте ($f = 60 \text{ Hz}$) при переходе в сегнетофазу. Раскрытие петель на низкой частоте при измерениях в системе с ВШС обусловлено тем, что блочная структура пленок ВА и GPI состоит из небольших блоков, сравнимых по размерам с расстоянием между электродами ВШС, и, кроме того, в блоках ВА присутствуют сегнетоэластические домены, дающие дополнительное ограничение на движение сегнетоэлектрических доменных стенок. В кристаллах ВА и DBA(5%) при ориентации поля вдоль оси *Z* при температуре на $\sim 10 \text{ K}$ ниже перехода наблюдаются узкие, практически

прямоугольные петли. Величина коэрцитивного поля составляет $E_c \sim 50 \text{ V/cm}$ и $\sim 70 \text{ V/cm}$ в ВА и DBA (5%), соответственно [20]. В случае ВШС с расстоянием между электродами $d = 50 \mu\text{m}$ такие поля соответствуют напряжению $U_c \sim 0.25 \text{ V}$ и 0.35 V . Петли в пленках ВА менее прямоугольные, чем в кристаллах ВА и характеризуются, по крайней мере, на порядок большими значениями U_c (рис. 8). Величина переключаемой поляризации в пленках ВА значительно меньше, чем в пленках GPI, несмотря на то, что в кристаллах GPI величины спонтанной поляризации на порядок меньше, чем в кристаллах ВА ($0.5 \mu\text{C/cm}^2$ в GPI [10] и $3 \mu\text{C/cm}^2$ в ВА [20]). Малые значения переключаемой поляризации в пленках ВА и DBA и большие значения коэрцитивных полей свидетельствуют о том, что переключение поляризации, по-видимому, происходит не во всех блоках, а лишь в тех, в которых разориентация полярной оси и направления электрического поля минимальна. Присутствие блоков с различными направлениями полярной оси приводит к широкому распределению величин коэрцитивных полей и соответственно к уменьшению прямоугольности петель.

5. Заключение

Проведенные исследования показывают, что пленки сегнетоэластика-сегнетоэлектрика ВА, полученные из растворов монокристаллов ВА в обычной и дейтерированной воде, кристаллизуются в виде текстурированной или поликристаллической блочной структуры. В текстурированных пленках моноклинная ось $Y(b)$ направлена по нормали к плоскости пленки, а ось $Z(c^*)$ и соответственно спонтанная поляризация ориентируются в основном в плоскости пленки. В небольших монокристаллических блоках присутствуют сегнетоэластические домены с ориентацией доменных стенок приблизительно вдоль оси *Z*. В поликристаллических пленках присутствуют блоки, в которых ось *Z* направлена под углом к плоскости пленки, что подтверждается результатами рентгенодифракционных и диэлектрических измерений при ориентации поля перпендикулярно плоскости. В отличие от пленок одноосных сегнетоэлектриков ВРІ, DBPI и GPI, DGPI, в которых полярная моноклинная ось $b(Y)$ направлена вблизи нормали к электродам ВШС, т.е. примерно вдоль измерительного электрического поля, в пленках ВА полярная ось располагается почти перпендикулярно направлению измерительного поля, задаваемого электродами ВШС. Этим объясняются относительно небольшая диэлектрическая аномалия при фазовом переходе в полученных структурах и особенности сильносигнального диэлектрического отклика (петель гистерезиса). Концентрация дейтерия в пленках, выращенных из раствора монокристаллов ВА в тяжелой воде, не превышает 60–70%. При такой концентрации в пленках реализуется собственный сегнетоэлектрический фазовый переход. В тонких пленках ВА, выращенных на сегнетоэлектрических подложках, наблюдается подавление

ние диэлектрических потерь в области сегнетоэлектрического фазового перехода, которое связывается с присутствием в пленке внутреннего поля, индуцированного подложкой.

Список литературы

- [1] B.T. Matthias, C.E. Miller, J.P. Remeika. *Phys. Rev.* **104**, 849 (1956).
- [2] Y. Makita. *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**, 2073 (1965).
- [3] P. Wurfel, I.P. Barta, T. Jacobs. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1218 (1973).
- [4] P. Wurfel, I.P. Barta. *Phys. Rev.* **8**, 5126 (1973).
- [5] J. Albers. *Ferroelectrics* **78**, 3 (1988).
- [6] G. Schaack. *Ferroelectrics* **104**, 147 (1990).
- [7] J. Albers, E.V. Balashova, A. Klöpperpieper, V.V. Lemanov, H.E. Müser, A.B. Sherman. *Ferroelectrics* **125**, 93 (1992).
- [8] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, J. Albers, A. Klöpperpieper. *Ferroelectrics* **208–209**, 63 (1998).
- [9] E.V. Balashova, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **285**, 179 (2003).
- [10] S. Dacko, Z. Czapla, J. Baran, M. Drozd. *Phys. Lett. A* **223**, 217 (1996).
- [11] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, V.V. Lemanov. *J. Appl. Phys.* **104**, 126 104 (2008).
- [12] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, В.В. Леманов. *ФТТ* **51**, 525 (2009).
- [13] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, V.V. Lemanov. *Integrated Ferroelectrics* **106**, 29 (2009).
- [14] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, G.A. Pankova, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **433**, 138 (2012).
- [15] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Ф.Б. Сви́нарев, В.В. Леманов. *ФТТ* **55**, 916 (2013).
- [16] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Н.В. Зайцева, Г.А. Панкова, И.Д. Фредерикс, В.В. Леманов. *Кристаллография* **56**, 42 (2011).
- [17] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov. *Ferroelectrics–Material Aspects / Ed. M. Lallart. InTech* (2011) 518 p. Available from: <http://www.intechopen.com/artic/show/title/aamino-acid-ferroelectric-thin-films>
- [18] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, В.В. Леманов. *ФТТ* **53**, 1150 (2011).
- [19] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Ф.Б. Сви́нарев, Е.И. Юрко. *ЖТФ* **84**, 2, 44 (2014).
- [20] U. Schell. *Ferroelectrics Lett.* **4**, 123 (1985).
- [21] W. Schilkamp, G. Schäfer, J. Spilker. *Z. Kristallogr.* **168**, 187 (1984).
- [22] J. Albers, A. Klöpperpieper, H.J. Rother, K.H. Ehses. *Phys. Status Solidi A* **74**, 553 (1982).
- [23] A. Klöpperpieper, H.J. Rother, J. Albers, K.H. Ehses. *Ferroelectrics Lett. Sect.* **44**, 115 (1982).
- [24] H. Bauch, J. Banys, R. Böttcher, A. Pöpl, G. Völkel, C. Klimm, A. Klöpperpieper. *Ferroelectrics* **163**, 59 (1995).
- [25] S. Dacko, Z. Czapla. *Ferroelectrics Lett.* **27** (1–2), 17 (2000).
- [26] E.V. Balashova, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. B* **48**, 9979 (1993).
- [27] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, A.K. Tagantsev, A.B. Sherman, Sh.H. Shomuradov. *Phys. Rev. B* **51**, 8747 (1995).
- [28] M. Maeda. *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2162 (1988).
- [29] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov. *Ferroelectrics Lett.* **39**, 88 (2012).
- [30] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Н.В. Зайцева, Г.А. Панкова, Ф.Б. Сви́нарев. *Письма в ЖТФ* **39**, 22, 46 (2013).
- [31] J. Albers, A. Klöpperpieper, H. Rother, S. Haussühl. *Ferroelectrics* **81**, 27 (1988).